

# ADSORÇÃO DO CORANTE AMARELO CREPÚSCULO EM LEITO FIXO POR ESFERAS RECOBERTAS COM QUITOSANA DE DIFERENTES GRAUS DE DESACETILAÇÃO

M. L. G. VIEIRA<sup>1</sup>, M. S. MARTINEZ<sup>1</sup>, G. B. SANTOS<sup>1</sup>, V. A. VIEIRA<sup>1</sup>, C. M. MOURA<sup>2</sup>,  
G. L. DOTTO<sup>3</sup>, L. A. A. PINTO<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do rio Grande, Escola de Química e Alimentos

<sup>2</sup> Universidade Federal do Pampa, Engenharia de Alimentos

<sup>3</sup> Universidade Federal Santa Maria, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: catarinamoura@unipampa.edu.br

**RESUMO** – A quitosana tem se destacado como um eficaz adsorvente, e a sua imobilização em suportes inertes tem se mostrado promissora para a aplicação nos processos de adsorção em colunas de leito fixo. Este trabalho avaliou, a influência do grau de desacetilação (GD) da quitosana no recobrimento de esferas de vidro e na adsorção do corante amarelo crepúsculo em leito fixo. O efeito do GD (75%, 85% e 95%) foi verificado através da massa de quitosana aderida nas esferas e das curvas de ruptura. As condições de operação da coluna foram vazão 5 mL/min, pH 3 e 25 °C. Os melhores resultados, tanto para o recobrimento quanto para o desempenho da coluna, foram obtidos para a quitosana GD 85%. Nesta condição, a massa de quitosana aderida foi de 0,26 g<sub>qts</sub>/100 g<sub>esf</sub>, e a coluna teve os maiores tempos de ruptura ( $t_b$ ) e de exaustão ( $t_e$ ), bem como um maior volume de efluente ( $V_{ef}$ ) foi tratado. Além disso, a massa total de corante adsorvido foi de 72 mg e o percentual de corante removido chegou a 57%.

## 1. INTRODUÇÃO

O corante amarelo crepúsculo é um azo-composto utilizado como aditivo na indústria de alimentos. Embora seja permitido pela legislação brasileira, há relatos de vários efeitos adversos na saúde (Amin *et al.*, 2010). Além disso, a disposição ambiental de efluentes coloridos (como o amarelo crepúsculo) desequilibra as atividades fotossintéticas do meio aquático. Entre os métodos com aplicabilidade no tratamento de efluentes industriais contendo corantes, ressalta-se a adsorção pela possibilidade de utilizar adsorventes de baixo custo (Gupta e Suhas, 2009).

A quitosana possui características interessantes que fazem dela um eficaz adsorvente para a remoção de corantes. Comparada com adsorventes convencionais, tais como carvões ativadas comerciais, a adsorção utilizando quitosana tem sido reconhecida (Gupta e Suhas, 2009). A quitosana pode ser imobilizada em matrizes sólidas através de técnicas de recobrimento, e posteriormente aplicada na remoção de corantes em coluna de leito fixo (Popuri *et al.*, 2009).

O recobrimento por imersão, técnica *dip coating*, destaca-se por ser de simples operação e curto

tempo de processamento (Jittavanich *et al.*, 2010). As esferas de vidro podem servir como suporte para imobilização da quitosana, basta uma limpeza com solução ácida para neutralizar os compostos alcalinos e óxidos básicos dissolvidos no vidro, formando uma camada superficial rica em sílica, a qual irá interagir com os grupos funcionais da quitosana (Vijaya *et al.*, 2008). Quanto ao processo de adsorção em leito fixo pode-se ressaltar que possui um baixo investimento inicial e alta eficiência se comparado aos processos convencionais, tais como, troca iônica, irradiação, precipitação, ozonização, filtração em membranas e destruição eletroquímica (Ahmad e Hameed, 2010).

O objetivo deste trabalho foi avaliar a influência do grau de desacetilação (GD) da quitosana no recobrimento de esferas de vidro e na adsorção do corante amarelo crepúsculo em leito fixo. A quitosana foi obtida em diferentes graus de desacetilação e caracterizada. As esferas foram recobertas com quitosana pela técnica *dip coating*. O desempenho do leito foi avaliado mediante as curvas de ruptura.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Adsorvato

Foi utilizado como adsorvato o corante alimentício da classe química dos azo-corantes, amarelo crepúsculo, proveniente da Duas Rodas Ind., Brasil. Este corante tem como especificações: índice de cor (C.I.) de 15985, massa molar de 452,4 g/mol e comprimento de onda máximo de 480 nm. A sua estrutura química está apresentada na Figura 1.

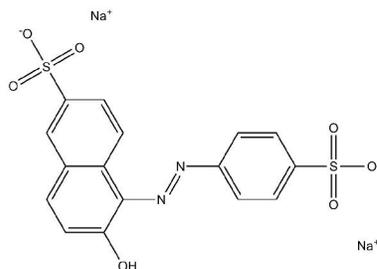


Figura 1 – Estrutura química do corante amarelo crepúsculo.

### 2.2 Obtenção da quitosana

A quitina foi obtida de resíduos de camarão (*Penaeus brasiliensis*) conforme descrito por Weska *et al.* (2007). A desacetilação da quitina foi realizada em um reator de pequena escala, utilizando 45 g (b.s.) de quitina seca e 3L de solução de hidróxido de sódio (42,1% p/v), sob agitação constante (50 rpm) e temperatura de  $130 \pm 2$  °C. Foram realizadas bateladas em diferentes tempos de reação de 40, 90 e 240 min para obtenção de quitosana com grau de desacetilação de 75%, 85% e 95%, respectivamente (Moura *et al.*, 2011). A viscosidade reduzida da quitosana foi determinada pela equação de Huggins e após esta foi convertida em massa molar por meio da equação de Mark-Houwink-Sakurada (Zhang e Neau, 2001). O grau de desacetilação (GD) foi determinado pelo

método de titulação potenciométrica linear (Jiang *et al.*, 2003).

### 2.3. Obtenção das esferas recobertas

As esferas de vidro (diâmetro de partícula de 1 mm) foram fornecidas pela Nacional Esferas Ltda., Brasil. As esferas recobertas com quitosana foram obtidas através da técnica *dip coating*. As esferas foram imersas em solução de quitosana (0,5% m/v) por 12h, à temperatura ambiente. Após, as esferas foram separadas da solução por filtração (Vijaya *et al.*, 2008). Então, a secagem da solução de quitosana superficial das esferas foi realizada em estufa a 50°C por 12 h (Wan *et al.*, 2010). Na sequência, as esferas recobertas e secas foram imersas em solução de NaOH 1M por 4 h à temperatura ambiente (Vijaya *et al.*, 2008). A massa de quitosana aderida nas esferas foi determinada por diferença entre a massa de esferas antes e após o processo de recobrimento, em balança analítica (Marte, AY220, Brasil).

### 2.4. Ensaios de adsorção em coluna

O leito fixo foi composto por uma coluna acrílica de 20 cm de altura e 3,4 cm de diâmetro interno. O leito foi empacotado com esferas recobertas com quitosana de diferentes graus de desacetilação. A solução de corante (100 mg/L) foi bombeada em fluxo ascendente na vazão de 5 mL/min, pH 3 e temperatura ambiente. Foram retiradas amostras no topo da coluna em tempos pré-estabelecidos até a completa saturação do sistema, sendo a concentração remanescente do corante determinada por espectrofotometria no comprimento de onda máximo do corante.

### 2.5 Análise dos dados da coluna

As curvas de ruptura foram expressas em termos de concentração normalizada ( $C_t/C_0$ ) como uma função do tempo. Os tempos de ruptura ( $t_b$ ) e de exaustão ( $t_e$ ) foram definidos quando a concentração na saída da coluna atingiu valores de, respectivamente, 5% e 95 % da concentração inicial do corante. O volume de efluente ( $V_{ef}$ ) foi calculado pela Equação 1 (Chen *et al.*, 2012).

$$V_{ef} = Qt_{total} \quad (1)$$

A quantidade total de corante ( $q_{total}$ ) na coluna foi calculada a partir da área da curva de ruptura conforme a Equação 2 (Ahmad e Hameed, 2010).

$$q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=total} C_{ad} dt \quad (2)$$

A capacidade de adsorção do corante no equilíbrio,  $q_{eq}$  (mg/g) foi obtida através da Equação 3 (Han *et al.*, 2009).

$$q_{eq} = \frac{q_{total}}{m} \quad (3)$$

A massa total de corante alimentada ( $m_{total}$ ) foi calculada pela Equação 4 e o percentual de remoção (%R) pela Equação 5 (Han *et al.*, 2009).

$$m_{total} = \frac{C_0 Q t_{total}}{1000} \quad (4)$$

$$R(\%) = \frac{q_{total}}{m_{total}} 100 \quad (5)$$

### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Caracterização da quitosana

A quitosana obtida em diferentes tempos de reação foi caracterizada quanto o grau de desacetilação, a viscosidade intrínseca e a massa molar conforme Tabela 1.

Tabela 1 – Grau de desacetilação, massa molar e viscosidade intrínseca da quitosana

Tempo de reação (min)	Grau de desacetilação (%)*	Viscosidade intrínseca (mL/g)*	Massa molar (kDa)*
40	75,1 ± 1,2	165,2 ± 2,4	215,6 ± 3,4
90	85,0 ± 1,0	114,9 ± 3,6	146,0 ± 5,0
240	94,7 ± 0,8	96,7 ± 3,1	121,2 ± 4,2

\*Média ± desvio padrão (n = 3).

Pode-se observar na Tabela 1 que foram obtidas quitosanas com diferentes graus de desacetilação. Isto se deve ao rompimento gradual das unidades N-acetil-D-glucosamina do polímero durante o curso da desacetilação. As unidades de D-glicosamina formadas contém um grupo amínico livre, aumentando a proporção deste na estrutura do polímero. Com o aumento do grau de desacetilação há uma redução no valor da massa molar (Tabela 1) devido à degradação ocorrida nas cadeias do polímero durante a reação. Em relação viscosidade do polímero, pode-se observar comportamento diretamente proporcional ao da massa molar. Os valores de grau de desacetilação e massa molar se assemelham aos obtidos em estudo cinético da reação de desacetilação realizado Moura *et al.* (2011).

### 3.2 Ensaios de recobrimento

O efeito do grau de desacetilação da quitosana (75%, 85% e 95%) sobre o recobrimento das esferas, e sobre a adsorção em coluna de leito fixo foi verificado através da massa de quitosana aderida nas esferas e das curvas de ruptura, respectivamente. A massa de quitosana aderida nas esferas está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2 – Relação entre a massa de quitosana recoberta e a massa de esferas obtida em diferentes graus de desacetilação.

Grau de desacetilação	Massa de quitosana recoberta (g/100 g) <sup>*a</sup>
GD 75%	0,2044 ± 0,0049 <sup>a</sup>
GD 85%	0,2633 ± 0,0120 <sup>b</sup>
GD 95%	0,1936 ± 0,0064 <sup>a</sup>

\* g de quitosana/100 g de esferas; <sup>a</sup> média ± desvio padrão (n=3). Letras iguais indicam que não existe diferença significativa (p>0.05); letras diferentes indicam que existe diferença significativa (p<0.05).

Pode-se verificar na Tabela 2 que o grau de desacetilação da quitosana teve influência significativa (p<0,05) sobre a massa de quitosana recoberta. Os melhores resultados para o recobrimento foram atingidos com quitosana de grau de desacetilação (GD 85%). Com isto, pode-se inferir que a adesão da quitosana ao vidro teve influência tanto das propriedades físicas, como a viscosidade da quitosana, quanto das propriedades químicas, como os grupos amina disponíveis para interagir com o vidro. Neste caso, as propriedades citadas foram igualmente importantes no recobrimento, uma vez que a maior massa de quitosana recoberta foi obtida no grau de desacetilação intermediário. Brinker *et al.* (1992), em estudo sobre a formação de filmes finos através da técnica de recobrimento *dip coating* salienta que a espessura da película depositada é relacionada com as forças do filme.

### 3.3 Ensaios de adsorção em coluna

As curvas de ruptura estão apresentadas na Figura 2, e os dados fornecidos pelas mesmas sobre a adsorção em coluna de leito fixo estão apresentados na Tabela 3.

Podemos observar através da Figura 2 que a coluna de leito fixo teve o melhor desempenho quando empacotada com esferas recobertas por quitosana GD 85%, seguida pela quitosana GD 75% e GD 95%. Neste caso, pode-se inferir que o fator que predominou foi à massa de quitosana presente no leito, tendo em vista que os valores de massa de quitosana aderida nas esferas seguem a ordem GD 85% > GD 75% > GD 95% (Tabela 2). Nos parâmetros fornecidos pelas curvas de ruptura, conforme mostra a Tabela 3, pode-se salientar que ao utilizar quitosana GD 85% obteve-se maiores tempos de ruptura ( $t_b$ ) e exaustão ( $t_e$ ), bem como um maior volume de efluente ( $V_{ef}$ ) foi tratado. Além disso, a

massa total de corante adsorvido chegou a 72 mg. Em estudos de adsorção de íons Cu (II) e Ni (II) por PVC revestido por quitosana, Popuri *et al.* (2009) observou que as percentagens de remoção aumentaram com o aumento da massa do adsorvente.

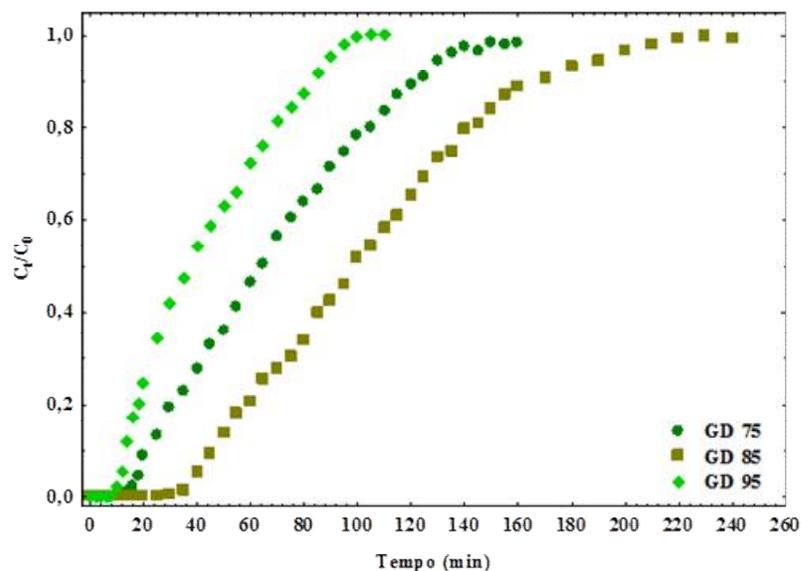


Figura 2 – Curvas de ruptura para a adsorção do corante amarelo crepúsculo por esferas recobertas com quitosana (●) GD 75% (■) GD 85% (◆) GD 95%.

Tabela 3 – Parâmetros para adsorção do corante amarelo crepúsculo em coluna de leito fixo por esferas recobertas por quitosana de diferentes graus de desacetilação

Grau de desacetilação	GD 75%	GD 85%	GD 95%
$t_b$ (min)*	18 ± 2	40 ± 5	12 ± 2
$t_e$ (min)*	135 ± 5	200 ± 5	90 ± 5
$t_{total}$ (min)*	160 ± 5	250 ± 10	110 ± 5
$V_{eff}$ (mL)*	800 ± 25	1250 ± 50	550 ± 25
$q_{total}$ (mg)*	46,0 ± 2,4	72,1 ± 4,1	33,7 ± 2,5
$q_{eq}$ (mg/g)*	81,6 ± 4,3	99,2 ± 5,6	63,0 ± 4,7
$R$ (%)*	57,3 ± 1,2	57,5 ± 4,7	60,9 ± 1,8

\*Média ± desvio padrão (n = 3).

## 4. CONCLUSÃO

O recobrimento das esferas mostrou-se mais adequado com quitosana GD 85%. Nesta condição, a massa de quitosana aderida foi de 0,26 g<sub>qts</sub>/100 g<sub>esf</sub>. O mesmo comportamento foi observado para o desempenho da coluna quando empacotada com esferas recobertas com quitosana GD 85%, sendo que a massa total de corante adsorvido foi de 72 mg e o percentual de corante removido chegou a 57%. Desta forma, a quitosana aderida em esferas mostrou-se viável para aplicação na remoção do corante amarelo crepúsculo em processos de adsorção contínuos.

## 5. NOMENCLATURA

Símbolo	Definição	Unidade
$C_{ad}$	Concentração do corante adsorvido	mg/L
$C_o$	Concentração inicial na fase líquida	mg/L
$C.I.$	Índice de cor	-
$M$	Massa do adsorvente na coluna	g
$m_{total}$	Massa total de corante alimentada	mg
$q_{total}$	Quantidade total de corante	mg
$Q_{eq}$	Capacidade máxima da coluna	mg/g
$Q$	Vazão de alimentação	mL/min
$R$	Remoção do corante	%
$t_b$	Tempo de ruptura	min
$t_e$	Tempo de exaustão	min
$t_{total}$	Tempo total de fluxo	min
$V_{ef}$	Volume de efluente	mL
$\lambda_{máx}$	Comprimento de onda máximo	nm

## 6. REFERÊNCIAS

- AHMAD, A. A.; HAMEED, B. H. Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste. *J. Hazard. Mater.*, v.75, p. 298–303, 2010.
- AMIN, K.A.; ABDEL HAMEID II; ELSTTAR, A.H. Effect of food azo dyes tartrazine and carmoisine on biochemical parameters related to renal, hepatic function and oxidative stress biomarkers in young male rats. *Food Chem. Toxicol.*, v. 48, p. 2994–2999, 2010.
- BRINKER, C. J.; HURD, A. J.; SCHUNK, P. R.; FRYE, G. C.; ASHLEY, C. S. Review of sol-gel thin film formation. *J. Non-Cryst. Solids*, v.148, p. 424–436, 1992.
- CHEN, S.; YUE, Q.; GAO, B.; LI, Q.; XU, X.; FU, K. Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: A fixed-bed column study. *Biores. Technol.*, v.113, p. 114 – 120, 2012.
- GUPTA, V.K.; SUHAS. Application of low-cost adsorbents for dye removal - A review. *J. Environ.*

- Manage.*, v.90, p. 2313–2342, 2009.
- HAN, R.; YU, W.; XIN, Z.; YUANFENG, W.; FULING, X.; JUNMEI, C.; NGSHENG, T. Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*, v.245, p. 284 – 287, 2009.
- JITTAVANICH, K.; CLEMONS C. K.L.; ALJARRAH M.; EVANS E.; YOUNG G.W. Modeling, simulation and fabrication of coated structure using the dip coating technique. *Chem. Eng. Sci.*, v. 65, p. 6169–6180, 2010.
- JIANG, X.; CHEN, L.; ZHONG, W. A new linear potentiometric titration method for the determination of deacetylation degree of chitosan. *Carbohydr. Polym.*, v. 54, p. 457–463, 2003.
- MOURA, C.M.; MOURA, J.M.; SOARES, N.M.; PINTO, L.A.A. Evaluation of molar weight and deacetylation degree of chitosan during chitin deacetylation reaction: Used to produce biofilm. *Chem. Eng. Process.*, v. 50, p. 351–355, 2011.
- POPURI, R. S.; VIJAYA, Y; BODDU, M. V.; ABBURI, K. Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads. *Biores. Technol*, v. 100, p. 194–199, 2009.
- VIJAYA, Y.; POPURI, S. R.; BODDU, V. M.; KRISHNAIAH, A. Modified chitosan and calcium alginate biopolymer sorbents for removal of nickel (II) through adsorption. *Carbohydr. Polym.*, v. 72, p. 261 – 271, 2008.
- WAN, M.W; KAN, C.C.; ROGEL, B.D.; DALIDA, M.L.P. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solution on chitosan-coated sand. *Carbohydr. Polym.*, v. 80, p. 891–899, 2010.
- WESKA, R. F.; MOURA, J. M.; BATISTA, L. M.; RIZZI, J.; PINTO L. A. A. Optimization of deacetylation in the production of chitosan from shrimp wastes: Use of response surface methodology. *J. Food Eng.*, v. 80, p. 749–753, 2007.
- ZHANG, H.; NEAU, S. H. In vitro degradation of chitosan by a commercial enzyme preparation: Effect of molecular weight and degree of deacetylation. *Biomaterials*, v. 22, p. 1653–1658, 2001.